DAMPFDRUCKMESSUNGEN AN INDIUMHALOGENIDEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Charles Robert

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

DAMPFDRUCKMESSUNGEN AN INDIUMHALOGENIDEN

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung
der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Charles Robert

aus Basel

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1936

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und Dr. M. Wehrli.

Basel, den 20. Februar 1936.

Prof. Dr. A. L. Bernoulli
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Physica Acta, IX. Jahrgang, Nr. 6, 1936.

Dampfdruckmessungen an Indiumhalogeniden

von **C. Robert.**

Inhalt: Es wird eine Apparatur beschrieben, mit der gleichzeitig Dampfdruckmessungen unter Verwendung des Spiralmanometers nach der Kompensationsmethode und Absorptionsspektren der zu untersuchenden Dämpfe erhalten werden. Die Druckmessungen werden innerhalb eines Bereiches von 1–760 mm Hg und bis zu Temperaturen von 950° Celsius ausgeführt.

Es werden die Dampfdruck-Kurven der gesättigten Dämpfe folgender zwei-, drei- und vier-atomiger Indiumhalogenide aufgenommen: InCl, InBr, InJ. $InCl_2$, $InBr_2$. $InCl_3$, $InBr_3$.

Bei den zwei-atomigen Substanzen sinkt der Dampfdruck vom InCl über das InBr zum InJ, ebenso bei den drei-atomigen Salzen vom $InCl_2$ zum $InBr_2$. Dagegen zeigen die vier-atomigen Verbindungen ein Steigen des Druckes vom $InCl_3$ zum $InBr_3$. Ebenfalls wächst der Dampfdruck von den zwei-atomigen zu den mehr-atomigen Verbindungen. Dabei nimmt das $InCl_2$ insofern eine abweichende Stellung ein, als sein Dampfdruck unterhalb 15 mm kleiner ist als der InCl-Druck.

Trägt man $\log p_s$ (p_s = Sättigungsdruck) in üblicher Weise als Funktion von $1/T$ (T = abs. Temperatur) auf, so liegen die Messpunkte innerhalb der Messgenauigkeit auf Geraden. Aus diesen Geraden werden die mittleren Verdampfungswärmen, sowie die Siede- resp. Sublimations-Temperaturen der gemessenen Salze ermittelt. Während die zwei- und drei-atomigen Substanzen, deren Schmelzpunkte unterhalb der Messbereiche liegen, als flüssige Körper verdampfen, sublimieren die vier-atomigen Salze als feste Körper, da sich ihre Schmelzpunkte oberhalb der Messbereiche befinden.

Druckmessungen an den überhitzten Dämpfen der Indiumhalogenide ergeben folgende Resultate: Oberhalb einer gewissen Temperaturgrenze gehorchen die zwei-, drei- und vier-atomigen Dämpfe der Indiumhalogenide dem idealen Gasgesetze und bestehen im wesentlichen aus zwei-, drei-, oder vier-atomigen Molekülen, d. h.: sie sind nicht polymerisiert. Eine merkliche Dissoziation findet bis zu den höchst gemessenen Temperaturen nicht statt.

An Hand der spektroskopischen Aufnahmen wird festgestellt, dass sowohl die Dämpfe der drei- als auch der vier-atomigen Substanzen im Ultraviolett ein Kontinuum besitzen, dessen Absorptionsmaximum und kurzwellige Grenze im Schumann-Gebiet zu liegen scheint.

Einleitung*).

§ 1. Das Indium ist das einzige Metall, das gleichzeitig zwei-, drei- und vier-atomige Salze mit stabilen Dämpfen bildet: die Halogenide. Die zwei-atomigen Moleküle sind in letzter Zeit von M. Wehrli und E. Miescher[1]) spektroskopisch eingehend analysiert worden. Zur weiteren Untersuchung dieser Salze, insbesondere der mehr-atomigen Moleküle, müssen die Dampfdrucke dieser Körper und die Zusammensetzung ihrer Dämpfe, besonders auch eine allfällige Dissoziation oder Polymerisation bekannt sein. Da bis jetzt an obigen Substanzen in dieser Hinsicht noch keine Messungen vorliegen, sind solche in dieser Arbeit ausgeführt worden.

Für die Messung von Dampfspannungen fester und flüssiger Körper stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Bei der Wahl eines Verfahrens für die Dampfdruckmessung an den Indiumhalogeniden muss folgenden Punkten Rechnung getragen werden. Wegen der Kostspieligkeit der Substanzen stehen nur kleine Mengen zur Verfügung; zudem besitzen die Salze eine grosse chemische Reaktionsfähigkeit und weisen hohe Siedepunkte auf.

Unter Beachtung obiger Punkte erweist sich die Dampfdruckmessung mit dem Spiralmanometer nach Johnson und Bodenstein[2]), das wie üblich als Nullinstrument gebraucht wird, als sehr geeignet. Der Dampfdruck, der im Spiralmanometer herrscht, wird von aussen kompensiert und mit einem Quecksilbermanometer gemessen.

Apparatur.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus zwei Teilen, dem eigentlichen Spiralmanometer mit der Heizanordnung und der Kompensationseinrichtung mit dem Quecksilbermanometer.

§ 2. *Spiralmanometer.* In Fig. 1a ist das Spiralmanometer schematisch dargestellt. Der Apparat besteht vollständig aus Quarz. Die Torsion der Spirale wird auf einen rechtwinklig abgebogenen Quarzzeiger übertragen. Die Stellung dieses Zeigers ist eine Funktion der Druckunterschiede zwischen dem Dampf im Innenraum der Spirale und der Kompensationseinrichtung. Zur Fixierung der Null-Lage der Zeigerspitze wird ihr gegenüber ein Gegenzeiger aus dünnem Stahldraht angebracht. Dieser ist an einen Messingstöpsel gelötet, der, drehbar, in einem kurzen An-

*) Über den ersten Teil dieser Arbeit ist ein kurzer Bericht erschienen: C. Robert und M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **8**, 323, 1935.

satz steckt und jeweils nach der Einstellung auf die Null-Lage mit Piceïn festgekittet wird. Auf einer Skala entwirft man ein vergrössertes Bild von Zeiger und Gegenzeiger. Auf diees Weise können Druckdifferenzen von $^2/_{10}$ bis $^3/_{10}$ mm Hg. gemessen werden, je nach der Spirale. Diese ist von der Kompensationskammer umgeben. Der Innendruck in der Spirale, der dem Dampfdruck der Substanz entspricht, kann von aussen kompensiert

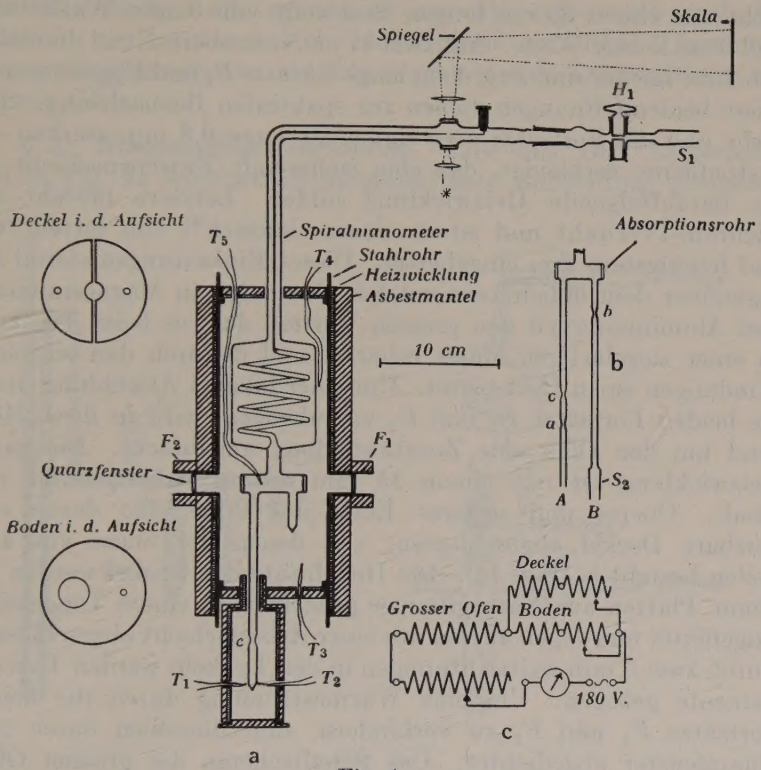


Fig. 1.
Spiralmanometer mit den beiden Öfen.

werden. Unten am Manometer in Verbindung mit der Spirale befindet sich das Gefäss, das die Substanz enthält. Es ist als Absorptionsrohr von 5 cm Länge ausgebildet und mit zwei planparallelen Fenstern versehen. Diese Anordnung gestattet, während der Druckmessungen zugleich spektrale Absorptionsaufnahmen zu machen. Zwei Ansätze (s. Fig. 1b), die am Absorptionsrohr angeblasen sind, dienen zur Beschickung des Manometers mit Substanz und zur Evakuierung. Ein Hahn H_1 aus gewöhnlichem Glas, der durch einen Schliff mit der Kompensationsseite ver-

bunden ist, wird als Abschluss des Manometers gegen aussen und zugleich als Übergangsstück zur übrigen Apparatur verwendet.

§ 3. *Öfen.* Für die Messung wird das ganze Spiralmanometer in zwei voneinander getrennte elektrische Öfen gesteckt, von denen der kleine zur Erwärmung der Substanz, der grosse zur Heizung des übrigen Manometers benützt wird. Die beiden Öfen sind in Fig. 1a schematisch aufgezeichnet. Der grosse Ofen besteht aus einem 30 cm langen Stahlrohr von 3 mm Wandstärke und 9 cm lichter Weite. Auf zwei 17 cm vom obern Rand diametral gebohrte Löcher sind zwei 4 cm lange Ansätze F_1 und F_2 geschweisst. Diese beiden Öffnungen dienen zur spektralen Beobachtung. Das Rohr und die Fortsätze sind mit einer Lage 0,3 mm starken Asbestpapieres verkleidet, das eine isolierende Zwischenschicht für die darauffolgende Heizwicklung bildet. Letztere besteht aus Nichrom-IV-Draht und ist in einem Gemisch*) von fettem Ton und feuerfestem Ton eingebettet. Dieses Einbettungsmaterial hat gegenüber dem üblich verwendeten Gemisch von Magnesiumoxyd und Aluminiumoxyd den grossen Vorteil, dass es beim Trocknen zu einer ziegelartigen Masse erhärtet und dadurch den einzelnen Windungen einen Halt bietet. Um einer lokalen Abkühlung durch die beiden Fortsätze F_1 und F_2 vorzubeugen, wird in ihrer Höhe rund um den Ofen eine Zusatzwicklung angebracht. Die ganze Heizwicklung ist mit einem 15 mm dicken Asbestmantel verschalt. Oberes und unteres Ende des Ofens sind durch zwei heizbare Deckel abgeschlossen, von denen der obere aus zwei Teilen besteht (s. Fig. 1a). Die Heizdrähte der Deckel werden um dünne Platten aus Naturglimmer gewickelt, in einem Tongemisch eingebettet und gegen aussen mit einer Asbestschicht abgeschlossen. Durch zwei 5 mm weite Öffnungen in den Deckeln werden Thermoelemente gezogen. Um eine Wärmeströmung durch die beiden Fortsätze F_1 und F_2 zu verhindern, sind dieselben durch zwei Quarzfenster abgedichtet. Das Schaltschema des grossen Ofens mit den beiden Deckeln ist in Fig. 1c aufgezeichnet.

Der kleine Ofen besteht aus einem 9 cm langen Stahlrohr von 1,5 mm Wandstärke und 4 cm lichter Weite. An dem einen Ende ist ein engeres Stahlrohr aufgeschweisst, das in die 2 cm weite Öffnung des unteren Deckels des grossen Ofens passt. Heizwicklung und Isolierung sind gleich ausgeführt wie beim grossen Ofen. Durch zwei diametral angebrachte 5 mm weite Löcher werden Thermoelemente geführt. Unten ist der kleine Ofen durch einen Asbestdeckel abgeschlossen.

*) 60% feuerfester Ton, 40% fetter Ton mit Wasser zu einem Brei anrühren.

§ 4. *Thermoelemente.* Die Temperaturmessung erfolgt mit selbst hergestellten Nickel-Nickel/Chrom Thermoelementen, deren Enden konstanter Temperatur in Eisbädern von 0° Celsius stecken. Die thermoelektrischen Kräfte werden mit einem Drehspulgalvanometer von Siemens & Halske gemessen. Zwei Thermoelemente T_1 und T_2 messen die Temperatur der Salze. Drei weitere Elemente T_3, T_4 und T_5 sind im grossen Ofen eingesetzt, eines befindet sich über dem Boden, ein zweites ist am Absorptionsrohr und das dritte in der mittleren Höhe der Spirale befestigt. Diese drei Thermoelemente dienen zur Überwachung der Temperaturen im grossen Ofen.

§ 5. *Kompensationseinrichtung.* Eine aus Glas hergestellte und in Fig. 2a schematisch aufgezeichnete Einrichtung gestattet,

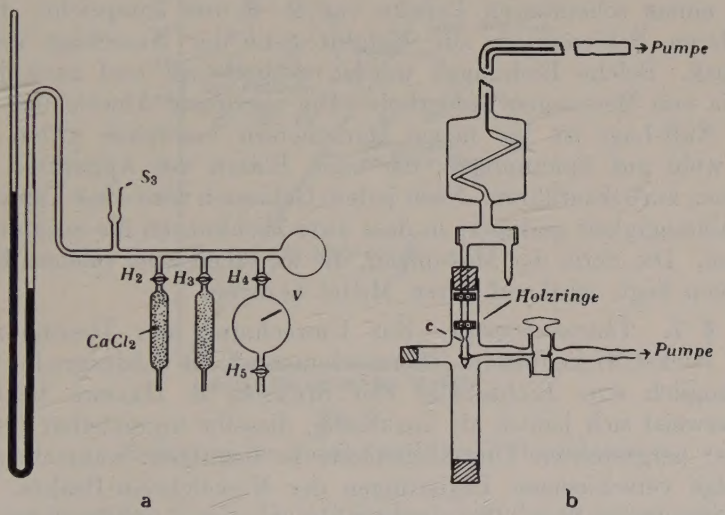


Fig. 2.

Kompensationseinrichtung. Vorrichtung zur Öffnung des Spiralmanometers unter Vakuum.

den im Spiralmanometer auftretenden Dampfdruck zu kompensieren. Der Kompensationsdruck, der dem Dampfdruck der Substanz entspricht, wird mit einem geschlossenen Quecksilbermanometer gemessen. Die auf den beiden 14 mm weiten Glasschenkeln eingeritzte Millimeterskala wird mit einem Kathetometer geeicht. Die Drucke werden auf 0° Celsius reduziert. An Hand einer Messung wird die Arbeitsweise der Kompensationseinrichtung in § 11 ausführlich beschrieben.

Eichung.

§ 6. *Spiralmanometer.* Es ist während den Messungen nicht immer leicht, den Dampfdruck der betreffenden Substanz so genau zu kompensieren, dass der Quarzzeiger nach der Kompensation wieder auf der Null-Lage steht. Der Ausschlag des Quarzzeigers wird deshalb für ca. 10 Teilstriche links und rechts der Null-Lage als Funktion des Druckes aufgetragen. In diesem Bereich ist der Ausschlag des Zeigers eine lineare Funktion des Druckes.

Vor den eigentlichen Dampfdruckmessungen wurden mit dem Manometer mehrere Leermessungen ausgeführt. Es stellte sich dabei heraus, dass die Spirale leichten Deformationen unterliegt, indem der Quarzzeiger beim Erwärmen von der Null-Lage abweicht. Dieser Ausschlag erreicht bei ca. 400° ein Maximum, das einem scheinbaren Drucke von 2—3 mm entspricht. Beim weiteren Erhitzen bis zur Rotglut geht der Ausschlag wieder zurück. Solche Eichungen werden deshalb vor und nach jeder Serie von Messungen wiederholt. Die maximale Abweichung von der Null-Lage ist bei neuen Manometern besonders gross. Sie ist wohl auf Spannungen, die beim Blasen des Apparates entstehen, zurückzuführen. Nach jedem Gebrauch wird diese Temperaturabhängigkeit geringer, so dass zwei Eichkurven nie zusammenfallen. Die Serie der Messungen, die zwischen zwei solchen Eichkurven liegt, wird auf deren Mittel bezogen.

§ 7. *Thermoelemente.* Zur Umrechnung der Thermokräfte der Nickel-Nickel/Chrom Thermoelemente*) in Celsiusgrade wird anfänglich eine Eichtabelle von Siemens & Halske benützt. Es erweist sich jedoch als unzulässig, dieselbe unmittelbar für die selbst hergestellten Thermoelemente zu benützen, wahrscheinlich infolge verschiedener Legierungen der Nickelchrom-Drähte. Die selbst hergestellten Thermoelemente werden deshalb gegen ein geprüftes Platin-Platin/Rhodium-Element von Heräus geeicht. In Fig. 3 ist sowohl die verwendete Korrektionskurve als auch die Siemenskurve eingezeichnet. Die Streuung der Punkte um die Eichkurve beträgt $\pm 1^0$. Zur Kontrolle wird ausserdem noch eine Schmelzpunktsbestimmung an reinstem Antimon von Kahlbaum durchgeführt, das in einem Porzellantiegel durch einen elektrischen Ofen erhitzt wird. Sobald das Metall flüssig geworden ist, taucht man die in einem dünnwandigen Quarzröhrchen eingeschlossene Lötstelle des Thermoelementes in die Flüssigkeit und schaltet

*) Nickelchrom IV. Widerstandsdraht der Firma British Driver Harrish Company, Manchester.

den Ofen aus. Dann liest man den Ausschlag am Galvanometer von Minute zu Minute ab. Während des Erstarrens muss derselbe konstant bleiben. Diese Eichungen werden dreimal durchgeführt, und zwar sowohl bei steigender Temperatur (Schmelzpunkt), als auch bei fallender Temperatur (Erstarrungspunkt). Eine entsprechende Kurve ist ebenfalls in Fig. 3 aufgetragen. Nach einem anfänglich raschen Anstieg des Zeigers bleibt derselbe plötzlich während fünf Minuten, bis alles Metall geschmolzen ist, beinahe stehen, um nachher wieder anzusteigen. Beim Abkühlen geht der Zeiger zuerst rasch zurück bis zu einer unterhalb des Schmelz-

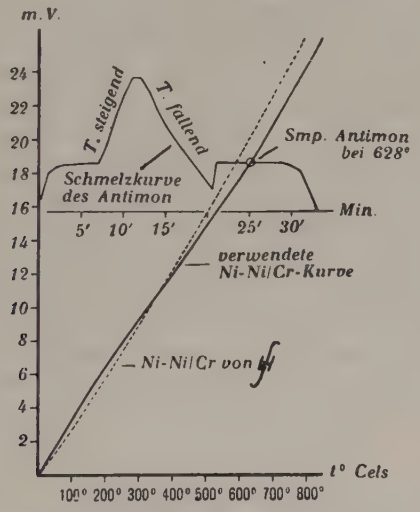


Fig. 3.

Eichkurven für Nickel-Nickel/Chrom Thermoelemente.

punktes liegenden Stelle (Unterkühlung), von der er jedoch augenblicklich innerhalb weniger Sekunden wieder in die Höhe springt und dann während acht Minuten vollständig ruhig stehen bleibt, um nach dem Erstarren weiter abzufallen. An Hand der Siemens-Kurve wird der Schmelzpunkt des Antimons bei 585° C gefunden, an Hand der korrigierten Kurve bei 628°. Laut Landolt-Börnstein beträgt derselbe 629°—630° C.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Temperaturmessung der Substanz. Diese Temperatur wird deshalb mit zwei einander gegenüber liegenden Thermoelementen gemessen. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen diesen beiden Elementen beträgt $\pm 2^0$ C.

Herstellung der Substanzen.

§ 8. Das InCl, $InCl_2$ und das InJ wurden mir in zuvorkommender Weise von den Herren Prof. Dr. M. Wehrli und P.-D. Dr. E. Miescher zur Verfügung gestellt. Das $InCl_3$ stammt von der Firma Kahlbaum. Die Schmelzpunkte dieser Salze (siehe Tabelle 1) sind von Klemm[3]) sowie Thiel und Koelsch[4]) bestimmt worden.

Die Bromide werden selbst hergestellt gemäss den Arbeiten von A. Thiel[5]). *InBr*: Durch Überleiten von Bromdampf in einem trockenen CO_2-Strome über erwärmtes Indium im Überschuss entsteht eine rotbraune bis schwarze Schmelze, das InBr, dessen Schmelzpunkt bei 220° C liegt. Zugleich bildet sich auch ein weisses leichtflüssiges Pulver, das mühelos wegdestilliert werden kann, das $InBr_3$. *$InBr_2$*: Beim weiteren Einwirken des Bromstromes auf das Indium und das InBr entsteht das in flüssigem Zustande goldgelbe $InBr_2$, welches beim Erkalten zu einer schwachgelblichen hornartigen Masse erstarrt. Der Schmelzpunkt wird bei 235° C gefunden. *$InBr_3$*: Grössere Mengen $InBr_3$ erhält man durch Überleiten eines kräftigen Brom-Stromes über das erhitzte Metall. Das $InBr_3$ ist ein weisses flüchtiges Pulver, das leicht sublimiert. Eine flüssige Phase konnte weder im Vakuum noch unter äusserer Atmosphäre gefunden werden. Der Schmelzpunkt befindet sich laut Remy[6]) bei 436° C.

Tabelle 1.

Schmelzpunkte der Indiumhalogenide.

Substanz	Smp. in t^0 Cels.	Substanz	Smp. in t^0 Cels.	Substanz	Smp. in t^0 Cels.
InCl	225°	InBr	220°	InJ	315°
$InCl_2$	235°	$InBr_2$	240°		
$InCl_3$	586°	$InBr_3$	436°		

Grosse Schwierigkeiten bereitet die Trennung der dreiatomigen von den vier-atomigen Salzen. Diese wird durch mehrmalige sorgfältige Vakuumdestillation in einem Pyrexrohre mit Hilfe eines elektrischen Ofens erreicht. Sämtliche Substanzen werden vor dem Einfüllen in das Spiralmanometer in ein 5 mm weites Pyrexröhrchen destilliert, das in die Öffnung des Fortsatzes *A* am Manometer passt (siehe Fig. 1b).

Reinigung und Füllung der Apparatur.

§ 9. *Reinigung.* Vor jeder Messung wird das Manometer auf das sorgfältigste gereinigt. Zu diesem Zwecke werden Spirale, Absorptionsgefäss und die beiden Fortsätze mit reiner H_2SO_4 konz. gefüllt, leicht erwärmt und einige Zeit stehen gelassen. Dann spült man den Apparat mehrere Male mit destilliertem Wasser. Im Sauerstoff-Luft-Gebläse wird das Ende des Ansatzes A geschlossen und zu einer dünnwandigen Kugel aufgeblasen. Schliff s_1 auf der Kompensationsseite, wobei Hahn H_1 geöffnet ist, und Schliff s_2 werden über eine mit CO_2 gekühlte Gasfalle mit einer zweistufigen Quecksilber-Diffusionspumpe verbunden. Nun wird der ganze Apparat, Manometerseite und Kompensationsseite, ausgepumpt und ca. eine Stunde lang mit einem besonderen zweiteiligen Ofen auf 800—900° C erhitzt. Den Fortsatz A (siehe Fig. 1a und 1b) der zur Aufnahme der Substanz dient, erhitzt man ausserdem kräftig mit der Bunsenflamme. Ist der ganze Apparat trocken, so schaltet man den Ofen ab und lässt wieder vorsichtig trockene Luft einströmen. Durch einen leichten Schlag wird die dünn aufgeblasene Kugel am Ende des Fortsatzes A zertrümmert. Das Manometer ist zur Füllung mit der Substanz bereit.

§ 10. *Füllung.* Das Pyrexröhrchen, das die Substanz enthält, wird nach Abbrechen der Spitze rasch im Ansatz A eingeschmolzen. Man pumpt wieder beidseitig aus unter nochmaligem Ausheizen von Spirale und Absorptionsrohr. Sobald das Klebevakuum erreicht ist, wird der Ofen weggenommen und Hahn H_1 geschlossen. Mit der Bunsenflamme destilliert man die Substanz im Ansatz A etwas über die Abschmelzstelle a hinweg und zieht darauf den Ansatz A unter Verwendung des Gebläses bei a ab, ebenso den Ansatz B an der Abschmelzstelle b. Das mit der Substanz gefüllte Manometer wird nun so in den beiden Öfen justiert wie Fig. 1a zeigt. Man verbindet Schliff s_1 am Ende der Kompensationsseite des Spiralmanometers mit dem Schliff s_3 der Kompensationseinrichtung (s. Fig. 2). Hähne H_2 und H_3 derselben sind geschlossen. Durch die Hähne H_4 und H_5 wird die ganze Kompensationseinrichtung abgepumpt, bis die Niveaux der beiden Quecksilberschenkel des geschlossenen Manometers auf gleicher Höhe stehen, worauf Hähne H_4 und H_5 wieder geschlossen werden. Dann entwirft man ein scharfes Bild von Zeiger und von Gegenzeiger auf der Skala und notiert sich die Null-Lage.

Zuletzt werden Spektrograph und Lichtquelle montiert. Zur

Aufnahme der Spektren*) wird ein Quarzspektrograph von Schmidt & Haensch und als kontinuierliche Lichtquelle eine Wasserstofflampe benützt. Fig. 4 zeigt eine Gesamtansicht der Apparatur.

§ 11. *Messvorgang.* Man beginnt mit dem Erhitzen der beiden Öfen. Dabei ist zu beachten, dass die beiden Thermoelemente im

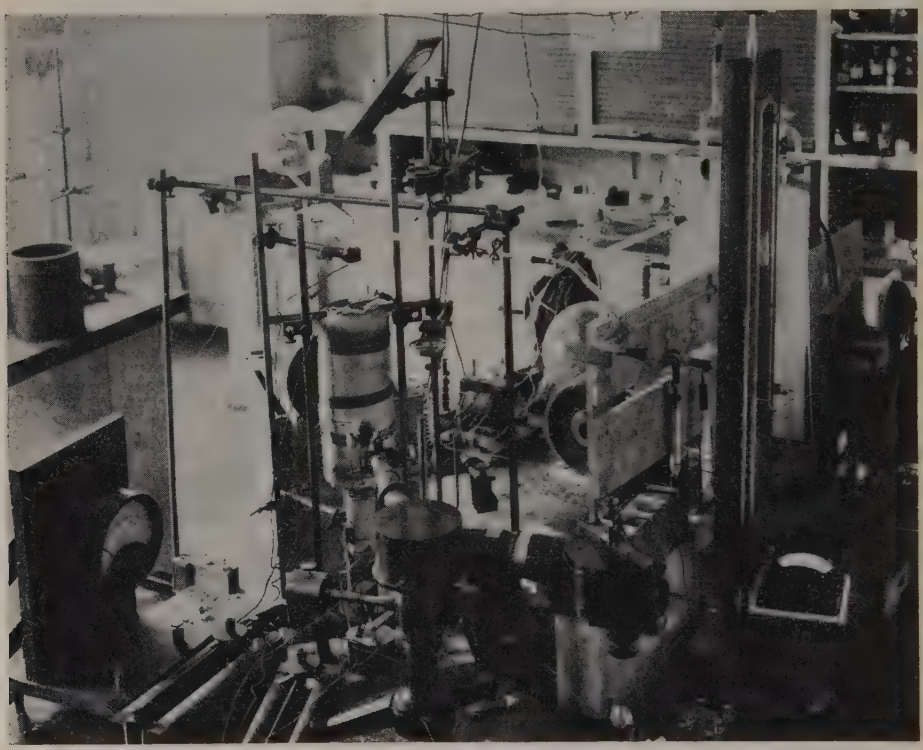


Fig. 4.
Gesamtansicht der Apparatur.

Substanzofen stets die tiefste Temperatur anzeigen. Die Temperaturen am Absorptionsrohr und an der Spirale sind durchschnittlich 50^0—100^0 höher als diejenige der Substanz. Infolge der Spannungen verschiebt sich der Zeiger schwach von der Null-Lage, wie es die Eichkurve erfordert. Sobald der Dampfdruck der Substanz messbar wird, nimmt der Quarzzeiger eine andere Gleichgewichtslage ein. Nun lässt man durch Hahn H_2 Luft in die

*) Als Aufnahmematerial werden *Lumière-Portrait*-Filme verwendet.

Kompensationseinrichtung strömen. In der Bohrung dieses Hahnes ist eine feine Glaskapillare mit Piceïn eingekittet, die die Luftströmung sehr fein zu regulieren gestattet. Der Druck, der in der Kompensationseinrichtung herrscht und dem Dampfdruck der Substanz entspricht, wird am Quecksilbermanometer mit einer Lupe abgelesen und notiert. Die Genauigkeit des Spiralmanometers und die Ablesung an den beiden Schenkeln des Quecksilbermanometers ergeben eine Messgenauigkeit des Dampfdruckes auf 1 mm, die jedoch genügt, da die Temperatur der Substanz auf $\pm 2^0$ C abgelesen wird. Um permanente Deformationen der Quarzspirale zu vermeiden, lässt man den Zeiger jeweils keine grossen Ausschläge ausführen, sondern kompensiert die auftretenden Druckunterschiede so rasch wie möglich. Hat man Sättigungsdrucke von 600—700 mm erreicht, so lässt man die Öfen wieder langsam erkalten unter abermaliger Aufnahme von Messpunkten. Dabei benützt man Hahn H_4 der Kompensationseinrichtung, durch den die Luft langsam in das vorhandene Vakuumreservoir strömt. Genügt dieses nicht mehr, so wird die Kompensationseinrichtung durch Hahn H_5 unmittelbar mit der Pumpe verbunden.

Zur Gewinnung jedes einzelnen Messpunktes muss man warten, bis das thermische Gleichgewicht erreicht ist, was trotz Regulierwiderständen ½—1 Stunde Zeit erfordert. Das chemische Gleichgewicht stellt sich jeweils rasch ein. In der Nähe des Siedepunktes, wo der Druck mit kleiner Temperaturzunahme sehr rasch ansteigt, rufen die kleinsten Temperaturschwankungen beträchtliche Druckschwankungen hervor. Aus diesen Gründen werden während einer Messung, die sechs bis acht Stunden dauert, nur wenige Punkte mit grosser Sorgfalt aufgenommen. An jedem Salz sind mindestens drei Messreihen ausgeführt worden, eine erste orientierende und zwei weitere, genaue, die zur Ermittlung der Dampfdruck-Kurve dienen.

Ist die Messung beendet und der Ofen abgekühlt, so muss der Druck in der Kompensationseinrichtung auf 0 mm Hg. stehen und der Quarzzeiger wieder die Null-Lage einnehmen. Jetzt schliesst man H_1 am Spiralmanometer, lässt Luft durch Hahn H_3 in die Kompensationseinrichtung strömen, trennt das Manometer von derselben, zieht es aus dem Ofen und bereitet es für einen neuen Versuch vor. Dazu muss es durch Abbrechen des Ansatzes A zuerst geöffnet und entleert werden.

§ 12. *Öffnen des Spiralmanometers.* Beim Aufbrechen des Ansatzes A, der die Substanz enthält, unter Atmosphärendruck,

würde im Augenblick des Aufbrechens in der Spirale ein Überdruck von 760 mm entstehen, da auf der Kompensationsseite der Druck 0 mm herrscht. Dabei ginge die Spirale, die auf harte und kurze Stösse ausserordentlich empfindlich ist, unfehlbar in Trümmer. Der Ansatz A muss deshalb unter Vakuum geöffnet werden, was auf folgende Weise geschieht:

Der Ansatz A wird an der dünn ausgezogenen Stelle c mit einer Stahlfeile leicht geritzt und in die zur Öffnung konstruierte Vorrichtung gesteckt. Diese ist in Fig. 2b aufgezeichnet. Sie besteht aus zwei kreuzweise aneinander geblasenen Glasröhren,

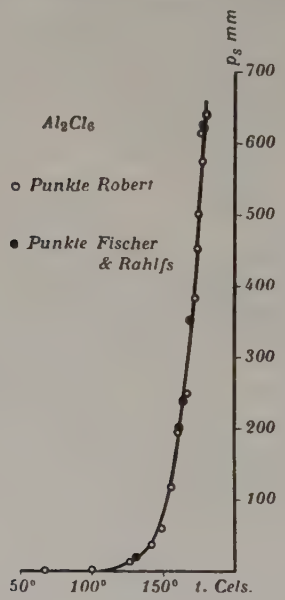


Fig. 5.
Dampfdruck-Kurve des gesättigten Al_2Cl_6.

an deren einem Schenkel ein Hahn angeblasen ist. Rund um das Küken dieses Hahnes ist in der Höhe der Bohrung eine Rille eingeschliffen, in der ein dünner Stahldraht, der an dem einen Ende eine kleine Schlaufe trägt, aufgewickelt werden kann. In diese Schlaufe wird das Ende des zu öffnenden Ansatzes A gesteckt, der seinerseits durch zwei Holzringe in der Mitte des Rohres festgehalten wird. Die offenen Enden der Glasschenkel sind mit Gummipfropfen verschlossen. Man verbindet die Kompensationsseite des Manometers und die Öffnungsvorrichtung über ein abgekürztes Manometer mit der Pumpe. Sobald das Manometer nur noch einen Druck von einigen Millimetern zeigt, wird Hahn

H_1 am Spiralmanometer geöffnet, sodass Kompensationsseite und Öffnungsvorrichtung unter gleichem Druck stehen. Jetzt wickelt man den Stahldraht vorsichtig auf, bis der Ansatz A an der geritzten Stelle c bricht. Dann wird die Pumpe abgestellt und man lässt Luft gleichzeitig in die Kompensationsseite und durch die Öffnungsvorrichtung in die Spirale strömen. Nachdem wieder zwei Ansätze an das Absorptionsrohr angeblasen sind (s. Fig. 1b), ist das Manometer für einen neuen Versuch bereit.

§ 13. *Kontrollmessung.* Zur Prüfung der ganzen Apparatur wird vor den definitiven Messungen eine Messung an einer Substanz ausgeführt, deren Dampfdruck-Kurve und Siedepunkt genau bekannt sind. Als solche wird das Al_2Cl_6 gewählt, das von Fischer und Rahlfs[7]) ausgemessen worden ist und deren Kurve mit einigen Messpunkten in Fig. 5 aufgetragen ist. Die von mir gefundenen Messpunkte des Al_2Cl_6 sind in derselben Figur eingezeichnet. Die Punkte streuen maximal $\pm 2^0$ C um die Kurve von Fischer und Rahlfs. Der Siedepunkt wird bei 182° C gefunden gegenüber 180° C von Fischer und Rahlfs.

Resultate.

In den Tabellen 2—8 sind die Ergebnisse der Sättigungsdrucke enthalten. Unter p_s und t^0 sind die zusammengehörigen Werte von Dampfdruck in mm Hg und Temperatur in Celsiusgraden eingetragen. Diese Werte liegen auch den Figuren 6a—6d zugrunde. Daneben findet man den Brigg'schen Logarithmus ($\log p_s$) des Sättigungsdruckes und den reziproken Wert der absoluten Temperatur ($1/T \cdot 10^3$).

§ 14. *Zwei-atomige Salze.* Bei der Messung dieser Salze erweist es sich als zweckmässig, das Absorptionsrohr mit einem kleinen Überschuss von metallischem Indium zu beschicken, um das Entstehen mehratomiger Halogenide zu vermeiden. In den Gebieten von 0—50 mm werden jeweils eine grössere Anzahl spektroskopischer Absorptionsaufnahmen gemacht, die später besonders zur Auswertung der Resultate der mehr-atomigen Salze dienen. Die Spektren der zwei-atomigen Salze weisen im Ultraviolett die bekannten von M. Wehrli und E. Miescher analysierten Bandensysteme A, B und C auf (s. Fig. 7 und § 27).

Aus den Tabellen 2—4 und aus Fig. 6a ist ersichtlich, dass der Dampfdruck der drei Salze in der Gegend von 300° C messbar wird; unterhalb 300° C beträgt er weniger als 1 mm. Die Figur zeigt weiter, dass der Sättigungsdruck vom Chlorid über das Bromid zum Jodid abnimmt.

Tabelle 2.

Sättigungsdruck des InCl

t^0 C	T^0	$\frac{1}{T^0} \cdot 10^3$	p_s in mm	log p_s
300°	573°	1,74	1,2	0,08
337°	610°	1,64	3,4	0,53
373°	646°	1,55	8,0	0,90
414°	687°	1,46	24	1,38
460°	733°	1,37	66	1,82
480°	753°	1,33	90	1,96
487°	760°	1,32	109	2,04
509°	782°	1,28	163	2,21
517°	790°	1,26	211	2,33
538°	811°	1,27	278	2,45
562°	835°	1,20	371	2,57
572°	845°	1,18	450	2,65
582°	855°	1,16	531	2,73
590°	863°	1,16	594	2,78
590°	863°	1,16	595	2,78

Tabelle 3.

Sättigungsdruck des InBr

t^0 C	T^0	$\frac{1}{T^0} \cdot 10^3$	p_s in mm	log p_s
317°	590°	1,69	1,3	0,08
376°	649°	1,54	5,7	0,75
412°	685°	1,46	11	1,06
455°	728°	1,38	29	1,46
457°	730°	1,37	33	1,53
473°	746°	1,34	46	1,66
481°	754°	1,33	50	1,70
547°	820°	1,22	171	2,23
562°	835°	1,20	201	2,30
562°	835°	1,20	206	2,31
562°	835°	1,20	210	2,32
570°	843°	1,19	274	2,44
590°	863°	1,16	294	2,47
636°	909°	1,10	554	2,75
648°	921°	1,08	714	2,85

Tabelle 4.

Sättigungsdruck des InJ

t^0 C	T^0	$\frac{1}{T^0} \cdot 10^3$	p_s in mm	$\log p_s$
397°	670°	1,49	4,4	0,64
405°	678°	1,47	4,8	0,68
437°	710°	1,41	9,1	0,96
456°	729°	1,39	15	1,18
509°	782°	1,28	44	1,64
513°	786°	1,28	46	1,66
543°	816°	1,23	77	1,89
574°	847°	1,18	123	2,09
578°	851°	1,18	134	2,13
620°	893°	1,12	244	2,39
651°	914°	1,09	351	2,55
672°	945°	1,06	476	2,68
688°	961°	1,04	589	2,77

§ 15. *Drei-atomige Salze.* Es sind Messungen am $InCl_2$ und am $InBr_2$ ausgeführt worden. In den Spektren treten die Bandensysteme der zwei-atomigen Moleküle als Verunreinigungen auf, deren Intensität jedoch mit steigendem Druck von einer gewissen Grenze weg nur wenig zunimmt. Beim $InCl_2$ (s. Fig. 7 Film III. und IV.) bleibt z. B. die Intensität der schwächeren Banden-Systeme *A*, *B* in dem Druckbereich von 74—585 mm beinahe konstant, im Gegensatz zu denselben Banden im InCl-Spektrum (s. Fig. 7 Film II.), deren Intensität mit wachsendem Druck stark steigt. Aus den Messungen an den zwei-atomigen Salzen ist die Intensität dieser Bandensysteme als Funktion des Druckes bekannt. Durch Vergleich der Intensitäten eines zwei-atomigen Bandensystemes mit derselben Intensität des entsprechenden Systemes, das als Verunreinigung im drei-atomigen Spektrum auftritt, kann man den Partialdruck dieser Verunreinigung abschätzen. Er beträgt bis zu einem Gesamtdruck von 10 mm maximal 5—10% und nimmt mit steigendem Gesamtdruck prozentual sehr rasch ab. Beim $InCl_2$ ist z. B. bei einem Gesamtdruck von 74 mm (s. Fig. 7 Film III., Aufnahme 4) der InCl-Partialdruck nur 1,2 mm (s. Fig. 7 Film I., Aufnahme 3) oder 1,6%.

In den Tabellen 5 und 6 sind die erhaltenen Messpunkte zusammengestellt und in Fig. 6b graphisch aufgetragen. Während

Tabelle 5.

Sättigungsdruck des $InCl_2$

t^0 C	T^0	$\frac{1}{T^0} \cdot 10^3$	p_s in mm	log p_s
340°	613°	1,63	1,0	0,00
377°	650°	1,54	6,8	0,83
414°	697°	1,46	35	1,54
418°	691°	1,45	41	1,61
429°	702°	1,42	74	1,87
437°	710°	1,41	82	1,91
467°	740°	1,35	358	2,56
474°	747°	1,34	524	2,72
478°	751°	1,33	576	2,76
478°	751°	1,33	584	2,77
478°	751°	1,33	584	2,77

Tabelle 6.

Sättigungsdruck des $InBr_2$

t^0 C	T^0	$\frac{1}{T^0} \cdot 10^3$	p_s in mm	log p_s
335°	608°	1,65	2,7	0,43
352°	625°	1,60	5,3	0,72
362°	635°	1,58	6,6	0,82
398°	671°	1,49	17	1,22
406°	679°	1,48	19	1,27
446°	719°	1,39	42	1,62
446°	719°	1,39	44	1,65
496°	769°	1,32	99	1,99
505°	778°	1,28	123	2,09
521°	794°	1,26	155	2,19
538°	811°	1,23	187	2,28
550°	823°	1,21	232	2,37
555°	828°	1,22	338	2,38
611°	884°	1,13	624	2,74

die Kurve des $InBr_2$ inbezug auf die InBr-Kurve gegen niedere Temperaturen hin verschoben ist, weist die $InCl_2$-Kurve nicht nur die Verschiebung, sondern auch eine bedeutend grössere Steilheit auf. Bei einem Drucke von 15 mm kreuzt sie die InCl-Kurve, sodass unterhalb 15 mm der $InCl_2$-Druck tiefer liegt als der InCl-Druck.

An den zur Dampfdruckmessung benützten Salzen $InCl_2$ und $InBr_2$ wird nach den Messungen eine potentiometrische Titration*) auf den Chlor, resp. Brom-Gehalt ausgeführt. Die Titrationen ergeben folgende Molekulargewichte:

$InCl_2$:	197	anstatt 185	Abweichung	6,2%
$InBr_2$:	261	„ 275	„	−5,3%

An Hand der erhaltenen Daten ist ersichtlich, dass weder das $InCl_2$ noch das $InBr_2$ grössere Verunreinigungen enthalten. Wegen der kleinen Substanzmengen lässt sich die Titration nicht genauer als auf 5% durchführen. Es ist deshalb nicht zulässig, aus den Titrationen quantitative Aussagen über Art und Grösse der Verunreinigungen zu machen.

§ 16. *Vier-atomige Salze.* Von den vier-atomigen Salzen liegen Messungen am $InCl_3$ und $InBr_3$ vor.

$InCl_3$: Am Ende der ersten $InCl_3$-Messung herrscht nach dem Erkalten im Manometer ein Restdruck von 13 mm. Ausserdem tritt in den Spektren, die während dieser Messungen aufgenommen worden sind, bei 350° C im mittleren Ultraviolett ein scharfes breites Bandensystem auf, das gegen hohe Temperaturen diffus wird und langsam zu verschwinden scheint. Beim Kühlen des die Substanz enthaltenden Ansatzes *A* mit flüssiger Kohlensäure sinkt der Druck auf wenige Millimeter, während die Banden etwas schwächer werden; erst bei Kühlung mit flüssiger Luft verschwinden sowohl Druck als auch Banden vollständig. Mit Hilfe von Vergleichsaufnahmen können diese Banden mit den von W. W. Watson und A. E. Parker[8]) analysierten SO_2-Banden identifiziert werden. Das SO_2 wird entfernt, indem man die Substanz zuerst von dem Ansatz *A* in das Absorptionsrohr destilliert und darauf das mit flüssiger Luft gekühlte Ende des Ansatzes *A* abschmelzt. In den darauffolgenden Messungen tritt jedoch wieder das SO_2 auf. Es scheint demnach, dass das von Kahlbaum gelieferte $InCl_3$ eine Verunreinigung enthält, aus der oberhalb 350° C SO_2 entweicht. Der lineare

*) Für die Ausführung der Titration möchte ich Herrn Prof. Dr. Erlenmeyer an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Tabelle 7.

Sättigungsdruck des $InCl_3$

t^0 C	T^0	$\frac{1}{T^0} \cdot 10^3$	p_s	p_s in mm	$\log p_s$
390°	663°	1,51	33,0	7,0	0,85
405°	678°	1,48	60	33	1,52
418°	691°	1,45	72	45	1,65
424°	697°	1,44	79	52	1,71
432°	705°	1,42	99	72	1,86
438°	711°	1,41	114	87	1,94
440°	713°	1,40	122	94	1,97
448°	721°	1,39	165	137	2,14
452°	725°	1,38	171	143	2,16
457°	730°	1,37	208	181	2,26
464°	737°	1,35	264	235	2,37
468°	741°	1,35	316	287	2,46
469°	742°	1,35	331	302	2,48
486°	759°	1,32	545	515	2,71
486°	759°	1,32	522	492	2,69

Tabelle 8.

Sättigungsdruck des $InBr_3$.

t^0 C	T^0	$\frac{1}{T^0} \cdot 10^3$	p_s in mm	$\log p_s$
225°	498°	2,02	2,0	0,34
243°	516°	1,94	5	0,73
257°	530°	1,89	12	1,08
271°	544°	1,84	20	1,30
276°	549°	1,82	25	1,40
292°	565°	1,77	46	1,66
308°	581°	1,72	90	1,95
308°	581°	1,72	99	1,99
330°	603°	1,66	193	2,28
334°	607°	1,66	219	2,34
337°	610°	1,64	251	2,40
348°	621°	1,61	359	2,56
348°	621°	1,61	369	2,57
356°	629°	1,59	416	2,62
356°	629°	1,59	476	2,68
365°	639°	1,57	663	2,82

Anstieg des SO_2-Druckes mit der Temperatur (s. Fig. 6c) besagt, dass sich das SO_2 in überhitztem Zustande befindet.

Für die Auswertung der $InCl_2$-Messung wird deshalb der SO_2-Druck vom Gesamtdruck auf graphischem Wege subtrahiert. Die

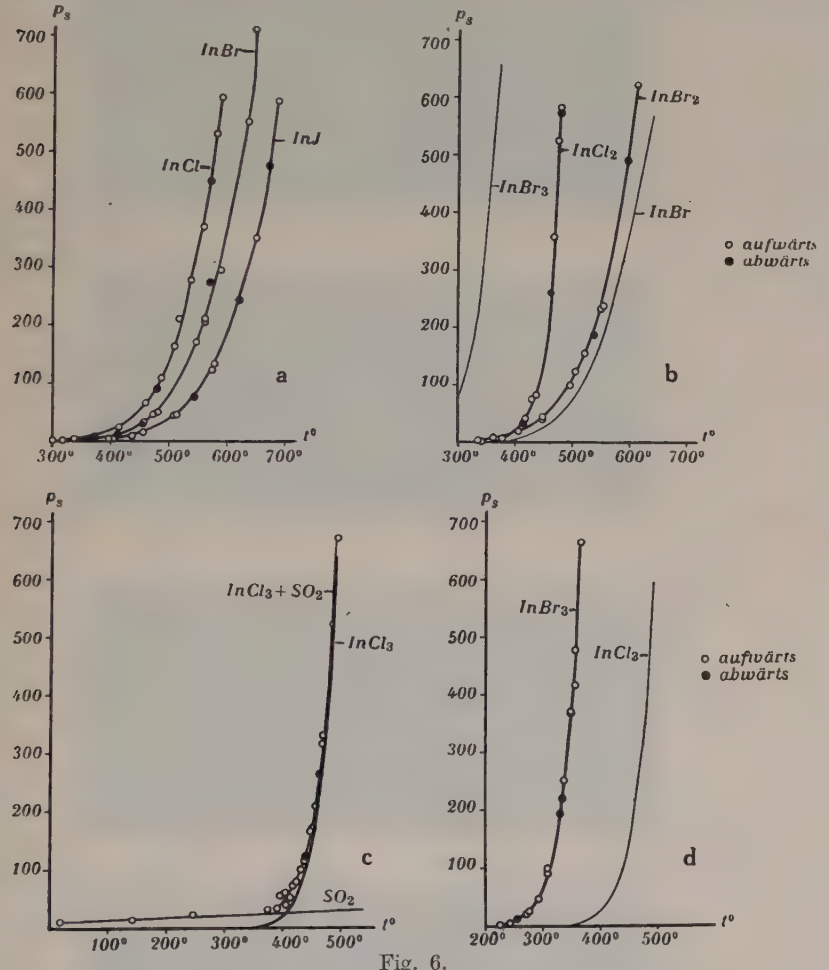


Fig. 6.
Dampfdruck-Kurven der gesättigten Indiumhalogenide.

daraus resultierende Kurve ist in Fig. 6c aufgezeichnet. In Tabelle 7 sind die Messdaten festgehalten. Unterhalb 40 mm, wo der Partialdruck des SO_2 stark ins Gewicht fällt, oder den $InCl_3$-Druck gar übertrifft, streuen die Messpunkte.

$InBr_3$: Die Messungen am $InBr_3$ bereiten keine Schwierigkeiten. In den Spektren treten weder die Bandensysteme der

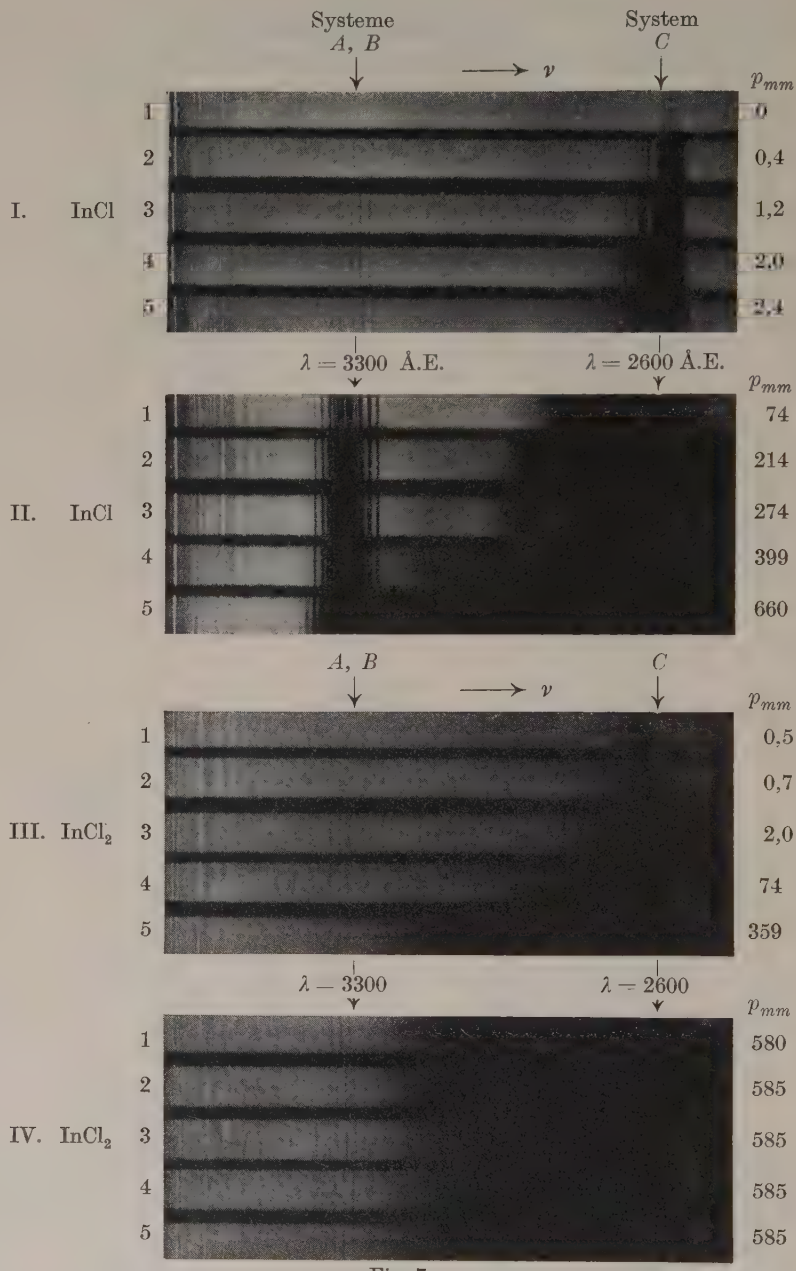


Fig. 7.

Absorptionsspektren von InCl und $InCl_2$ bei verschiedenen Drucken.

zwei-atomigen Moleküle noch die SO_2-Banden als Verunreinigungen auf. Die Messpunkte sind in Tabelle 8 zusammengestellt und in Fig. 6d in üblicher Weise aufgetragen. Zum Vergleich ist in dieser Figur auch die $InCl_3$-Kurve eingezeichnet. Daraus ergibt sich, dass der Dampfdruck des $InBr_3$ bedeutend grösser ist als derjenige des $InCl_3$.

Diskussion der Sättigungsdrucke.

§ 17. Unter der Annahme, dass die mittlere Verdampfungswärme $\bar{L}$ von der Temperatur unabhängig ist, findet man durch Umformen der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen[9]) Gleichung die bekannte Beziehung:

$$\ln p_s = -\frac{\bar{L}}{R \cdot T} + C \qquad (1)$$

oder indem man die Brigg'schen Logarithmen einführt

$$\log p_s = -\frac{\bar{L}}{2{,}303 \cdot R \cdot T} + C'. \qquad (2)$$

Trägt man $\log p_s$ als Funktion von $1/T$ auf, so stellt Gleichung (2)

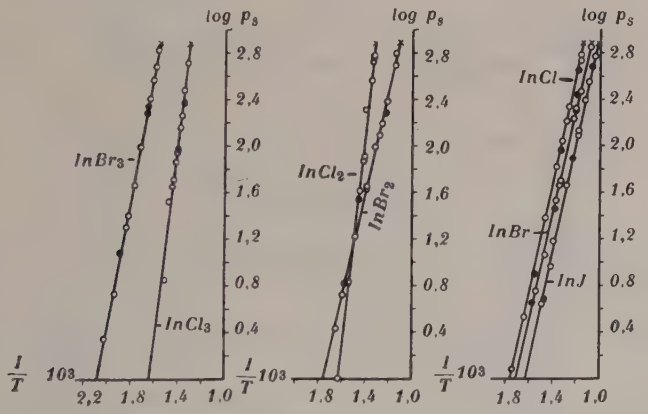


Fig. 8.

Dampfdruck-Kurven der Indiumhalogenide in halblogarithmischer Darstellung. T = abs. Temp. p_s = Sättigungsdruck. x = Siedepunkt resp. Sublimationspunkt. o = aufwärts. • = abwärts.

eine Gerade dar. In Fig. 8 sind die Messpunkte der Sättigungskurven in obigen Koordinaten aufgetragen. Die Punkte liegen innerhalb der Messgenauigkeit auf Geraden. Dies besagt, dass die mittlere Verdampfungswärme in den gemessenen Temperatur-

gebieten konstant ist. Sie wird für jedes Salz aus zwei Punkten der Geraden mittels Gleichung (2) berechnet.

Aus der Lage der Schmelzpunkte (s. Tab. 1) ist ersichtlich, dass sich dieselben nie innerhalb der Messbereiche befinden, eine Tatsache, auf welche auch die Konstanz der mittleren Verdampfungswärme $\bar{L}$ hinweist. Die zwei- und drei-atomigen Salze, bei denen die Schmelzpunkte stets unterhalb der Messbereiche liegen, verdampfen in flüssigem Aggregatzustande. Bei den vier-atomigen Substanzen liegen die Schmelzpunkte oberhalb der Messbereiche. Diese Körper verdampfen in festem Zustande.

Tabelle 9 enthält die aus den Geraden durch Extrapolation ermittelten Siede- resp. Sublimationstemperaturen sowie die mittleren Verdampfungswärmen $\bar{L}$.

Tabelle 9.

Siedepunkte und Verdampfungswärmen der Indiumhalogenide.

Substanz	Sdp. ° C	$\bar{L}$ cal/Mol
InCl	608°	21200
InBr	662°	20700
InJ	711°	21500
$InCl_2$	485°	42100
$InBr_2$	632°	20500
$InCl_3$	498°*)	37800
$InBr_3$	371°*)	25900

*) Sublimationspunkte.

Die Gleichungen der Dampfdruck-Kurven für die verschiedenen Salze lauten:

$$InCl: \log p_s = -\frac{21200}{2{,}303 \cdot R \cdot T} + 8{,}03 \qquad InBr: \log p_s = -\frac{20700}{2{,}303 \cdot R \cdot T} + 7{,}74$$

$$InCl_2: \log p_s = -\frac{42100}{2{,}303 \cdot R \cdot T} + 14{,}98 \qquad InBr_2: \log p_s = -\frac{20500}{2{,}303 \cdot R \cdot T} + 7{,}84$$

$$InCl_3: \log p_s = -\frac{37800}{2{,}303 \cdot R \cdot T} + 13{,}62 \qquad InBr_3: \log p_s = -\frac{25900}{2{,}303 \cdot R \cdot T} + 11{,}67$$

$$InJ: \log p_s = -\frac{21500}{2{,}303 \cdot R \cdot T} + 7{,}66.$$

§ 18. Mit Hilfe der Siedepunkte lassen sich unter Anwendung der Guldberg-Guye'schen Gleichung [10]) die absoluten kritischen Temperaturen T_k' ermitteln. Diese sind in Tabelle 10 angeführt.

§ 19. Schliesslich wird noch festgestellt, dass die RAMSAY-YOUNG'sche Regel[11]), der zufolge das Verhältnis der zum gleichen Druck gehörigen absoluten Siedetemperaturen zweier chemisch verwandter Stoffe annähernd konstant ist, auf die Indiumhalogenide angewandt werden kann. Tabelle 11 enthält die Berechnung des Quotienten (T_1/T_2) für 760 mm und 200 mm Druck.

Tabelle 10.

Absolute kritische Temperaturen der Indiumhalogenide.
T_k^0 nach der Formel: $T_k^0 = 1{,}55 \cdot T_{\text{Sdp.}}^0$

Salz	T_K^0	Salz	T_K^0	Salz	T_K^0
InCl	1366°	$InCl_2$	1175°	$InCl_3$	1195°
InBr	1449°	$InBr_2$	1403°	$InBr_3$	998°
InJ	1525°				

Tabelle 11.

RAMSAY-YOUNG'sche Regel auf die Indiumhalogenide angewandt.

Substanz	T_1^0 bei 760 mm	T_2^0 bei 200 mm	$\frac{T_1^0}{T_2^0}$
InCl	881°	750°	1,17
InBr	935°	788°	1,18
InJ	984°	933°	1,18
$InCl_2$	758°	707°	1,09
$InBr_2$	905°	815°	1,10
$InCl_3$	771°	715°	1,08
$InBr_3$	644°	583°	1,09

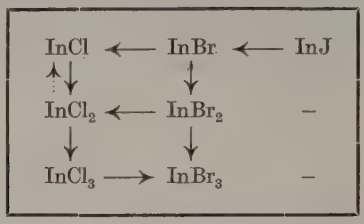
§ 20. *Folgerungen.* Die Messresultate der Sättigungskurven zeigen bei den zwei-atomigen Substanzen ein Sinken des Dampfdruckes vom Chlorid über das Bromid zum Jodid. Denselben Verlauf weisen auch die Kurven der drei-atomigen Verbindungen auf, bei denen das Chlorid ebenfalls den grösseren Dampfdruck als das Bromid aufweist. Dagegen verhalten sich die vier-atomigen Salze gerade umgekehrt, da das $InBr_3$ den grösseren Dampfdruck als das $InCl_3$ besitzt.

Vergleicht man die Kurven der entsprechenden zwei-, drei- und vier-atomigen Verbindungen miteinander, so findet man, dass der Dampfdruck von den zwei-atomigen zu den mehr-atomigen Verbindungen steigt. Um dieses Verhalten zu zeigen, sind in Fig. 6b

neben dem $InBr_2$ auch die Kurven des InBr sowie des $InBr_3$ eingezeichnet. Eine teilweise abweichende Stellung nimmt das $InCl_2$ ein, dessen Dampfdruck unterhalb 15 mm tiefer liegt als der InCl-Druck. Der Verlauf der Sättigungsdrucke zwischen den einzelnen Verbindungen der Indiumhalogenide ist auch in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12.

Sättigungsdruck p_s der Indiumhalogenide.



Pfeil → in Richtung wachsenden p_s.

Überhitzte Messungen.

§ 21. *Einleitung.* Die gesättigten Dampfdruck-Kurven der drei- und vier-atomigen Salze geben keinen Aufschluss über die Zusammensetzung der Dämpfe, über eine eventuelle Dissoziation oder Polymerisation. Um dies zu entscheiden, müssen die überhitzten Dämpfe obiger Substanzen untersucht werden.

Unter der Voraussetzung, dass die überhitzten Dämpfe dem idealen Gasgesetze gehorchen, folgt aus diesem bei konstantem Volumen:

$$p = \frac{m \cdot R}{M \cdot V} \cdot T \qquad (3)$$

m = Menge in g; V = Volumen in cm³; R = Gaskonstante; T = absolute Temperatur; M = Molekulargewicht.

Das heisst: Die Temperatur/Druck-Kurve der überhitzten Dämpfe muss eine Gerade sein, die durch den absoluten Nullpunkt geht. Sind die Mengen m der verdampften Substanz und das Volumen V bekannt, so lässt sich die Gerade unter Annahme eines bestimmten Molekulargewichtes M berechnen. Die ideale experimentelle Kurve sollte erwartungsgemäss folgenden Verlauf nehmen: Am Anfang, bis alle Substanz verdampft ist, sollte sie der bereits ermittelten Sättigungskurve folgen und im Augenblick des Überganges vom gesättigten in den überhitzten Zustand des Dampfes in die berechnete Gerade einbiegen. Im Falle einer Dissoziation wird die experimentelle Kurve über die berechnete Gerade steigen und bei einer Polymerisation oder Assoziation unter derselben liegen.

Apparatur.

§ 22. Für die überhitzten Messungen muss die bestehende Apparatur erweitert werden. Bedingung für die Gasgleichung ist, dass die Temperatur bei einem gegebenen Drucke über dem ganzen Volumen konstant bleibt. Um dies zu erreichen, werden Kompensationsgefäss, Absorptionsrohr und die Ansätze des Spiralmanometers mit einem Mantel von 0,3 mm starken Kupferblech bekleidet. Über das ganze Volumen sind fünf Thermoelemente verteilt, aus deren Mittel die Temperatur gewonnen wird. Die Genauigkeit beträgt $\pm 3^0$. Das Volumen der Spirale und des Absorptionsrohres wird durch Wägung mit destilliertem Wasser bestimmt. Die Menge der eingefüllten Substanz lässt sich entweder vor dem Einfüllen oder nach dem Öffnen ermitteln. Vorversuche haben ergeben, dass das Abwägen der Substanz unmittelbar nach der Öffnung des Manometers die genauesten Resultate liefert, etwa auf $\pm$ 5%.

Resultate der überhitzten Messungen.

Die Resultate der überhitzten Messungen sind in den Tabellen 13—17 zusammengestellt. In den Figuren 9a—9e sind die Tabellenwerte graphisch aufgetragen. In jeder Figur ist ausser der experimentell gefundenen und dick ausgezogenen Kurve noch die für die abgewogenen Mengen berechnete Gerade, sowie die Sättigungsdruckkurve des Salzes eingezeichnet.

§ 23. *Zwei-atomige Salze.* Um zu prüfen, in wiefern die überhitzten Dämpfe dem Gasgesetze folgen, wird zuerst eine Messung am zwei-atomigen überhitzten InCl-Dampf durchgeführt. Unter Beiziehung der von M. Wehrli und E. Miescher[1]) berechneten Dissoziationsenergie*) lässt sich auf Grundlage des Massenwirkungsgesetzes die Temperatur berechnen, bei der eine merkliche Dissoziation der Moleküle eintritt. Diese Temperatur liegt beim InCl oberhalb 1500^0 $T^0_{\text{abs.}}$. In dem hier untersuchten Temperaturgebiete tritt also keine merkliche Dissoziation ein.

Fig. 9a zeigt den Verlauf der erhaltenen Kurve. Diese steigt anfangs exponentiell an, folgt jedoch nur im untersten Aste der Sättigungskurve, verlässt diese sehr bald, nähert sich asymptotisch der berechneten Geraden und verlässt sie bis zu den höchst gemessenen Temperaturen nicht mehr. Der überhitzte Dampf gehorcht also in dem Temperaturintervall von 660^0—870^0 dem Gasgesetze und besteht nur aus InCl-Molekülen. Im Übergangsgebiet

*) In der erwähnten Arbeit mag hiemit ein Druckfehler berichtigt werden Die Dissoziationsenergie des InBr (S. 330) beträgt 3,8 statt 3,2 Volt.

vom gesättigten in den überhitzten Zustand verläuft die experimentelle Kurve unterhalb der berechneten Geraden. Diese Abweichung ist eine bekannte Eigenschaft der Dämpfe. Sie tritt

Tabellen 13—17.

Dampfdrucke der überhitzten Dämpfe der Indiumhalogenide.

Tabelle 13		Tabelle 14		Tabelle 15		Tabelle 16		Tabelle 17	
InCl		$InCl_2$		$InCl_3$		$InBr_2$		$InBr_3$	
t^0	p_{mm}	t^0	p_{mm}	t^0	p_{mm}	t^0	p_{mm}	t^0	p_{mm}
390°	1	417°	18	434°	27	453°	44	278°	10
442°	3,5	443°	26	509°	62	489°	66	292°	26
475°	4	462°	32	560°	87	521°	95	300°	33
487°	6	485°	34	578°	83	543°	101	345°	93
514°	7	528°	42	616°	94	552°	108	409°	161
528°	10	550°	44	645°	99	580°	124	440°	188
534°	9	578°	48	667°	108	610°	138	459°	202
550°	13	614°	50	692°	101	615°	141	472°	210
566°	13	618°	52	708°	112	625°	150	485°	220
604°	16	646°	55	722°	112	662°	157	519°	249
654°	18	673°	53	734°	108	704°	178	549°	269
678°	19	684°	57	742°	116	748°	184	619°	261
710°	19	705°	59	791°	114	795°	195	644°	314
716°	19	728°	56	458°	45	802°	192	272°	244
748°	20	768°	63	487°	49	826°	197	698°	332
784°	20					886°	209	711°	333
824°	21					977°	233	728°	342
863°	22					985°	231	795°	359

bei tiefen Temperaturen und hohen Dichten stark hervor und wird durch assoziative Kräfte[12]) der Moleküle erklärt. A. Wohl[13]) hat diese Abweichnng in seiner Zustandsgleichung

$$p = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{T \cdot V\,(V - b)} + \frac{c}{T^2 \cdot V^3} \qquad (4)$$

R = Gaskonstante; T = absolute Temperatur;
V = Volumen; p = Druck; a, b, c = Konstanten.

berücksichtigt, in der das zweite Glied dem eigentlichen Gasdruck entgegenwirkt, während das dritte Glied denselben unterstützt, aber erst bei tiefen Temperaturen wirksam wird.

Ob es sich im vorliegenden Falle, im Übergangsgebiete vom dampfförmigen in den flüssigen bzw. festen Zustand um eine Polymerisation oder eine Assoziation der Moleküle handelt, kann an Hand der ausgeführten Messungen nicht entschieden werden.

§ 24. *Drei-atomige Salze.* Es liegen Messungen am $InCl_2$ und am $InBr_2$ vor. Im Falle des $InCl_2$ werden $0{,}0061 \pm 0{,}0003$ g Substanz in ein Volumen V von 33 ± 1 cm³ eingefüllt. Unter

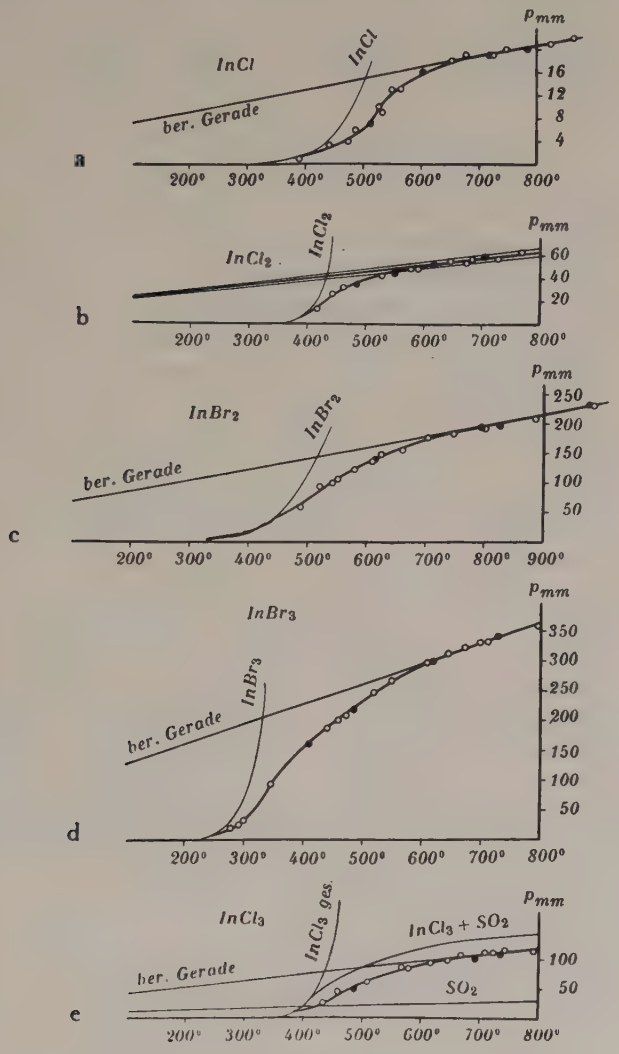


Fig. 9.

Dampfdruck-Kurven der überhitzten Indiumhalogenide.

Annahme des $InCl_2$-Molekulargewichtes $M = 186$ beträgt bei 750° C der aus Gleichung (3) berechnete Dampfdruck 63 mm bei einer maximalen Streuung von ± 4 mm. In Fig. 9b ist

beim $InCl_2$ der maximale Streubereich um die berechnete Gerade eingezeichnet. Die in den Tabellen 14 und 16 zusammengestellten Messpunkte sind in den Figuren 9b und 9c aufgetragen. Sie zeigen denselben Verlauf wie die InCl-Kurve. Anfangs erfolgt der exponentielle Ansteig. Beim Übergang vom gesättigten in den überhitzten Zustand weisen auch die drei-atomigen Salze die Abweichung vom idealen Gasgesetze auf und gehen allmählich in die berechnete Gerade über. Beim $InCl_2$ liegt die Kurve zwischen 580° und 770° auf der berechneten Geraden, beim $InBr_2$ zwischen 760° und 980°. In diesen Temperaturgebieten bestehen deshalb die Dämpfe nur aus $InCl_2$-, resp. $InBr_2$-Molekülen.

In den Spektren treten wieder die Banden der zwei-atomigen Moleküle auf, deren Partialdruck nicht über 3—5% steigt. Dass der Dampfdruck dieser Verunreinigungen nicht gross sein kann, beweist der Übergang der überhitzten Kurve in die berechnete Gerade; denn bei einer grösseren Verunreinigung des drei-atomigen Salzes durch das zwei-atomige müsste die experimentelle Kurve über der berechneten Geraden liegen, da, wie aus Gleichung (3) ersichtlich ist, einem kleineren Molekulargewichte ein grösserer Druck entspricht. Im Falle einer Verunreinigung durch das vier-atomige Salz müsste die experimentelle Kurve unter der berechneten Geraden verlaufen.

§ 25. *Vier-atomige Salze.* Die Messresultate des $InCl_3$ und des $InBr_3$ sind in den Tabellen 15 und 17 zusammengefasst und in den Figuren 9d und 9e aufgetragen. Der Verlauf der Kurven ist der gleiche wie bei den zwei- und drei-atomigen Substanzen.

Das $InCl_3$ weist wiederum das SO_2 als Verunreinigung auf. Subtrahiert man den SO_2-Druck vom Gesamtdruck, so fällt auch die $InCl_3$-Kurve auf die berechnete Gerade, die sie bei 630° C erreicht und bis zu der höchst gemessenen Temperatur von 790° C nicht mehr verlässt. In diesem Temperaturgebiete besteht also der überhitzte Dampf nur aus $InCl_3$-Molekülen.

Die $InBr_3$-Kurve verhält sich ganz analog. Die experimentelle Kurve verläuft ebenfalls auf der berechneten Geraden und zwar in dem Temperaturintervall zwischen 610° und 800°, in welchem der Dampf nur $InBr_3$-Moleküle enthält.

Diskussion.

§ 26. Aus den Resultaten der überhitzten Messungen ist zu entnehmen, dass es Temperaturgebiete gibt, in denen die Dämpfe ausschliesslich aus zwei-, drei- oder vier-atomigen Molekülen bestehen. Es tritt bei keinem der untersuchten Salze bis zu den

höchst gemessenen Temperaturen eine merkliche Dissoziation ein, da die experimentellen Kurven die einmal erreichte berechnete Gerade nicht mehr verlassen. Weiter wird festgestellt, dass sich die Kurven der zwei- und drei-atomigen Salze, die als flüssige Körper verdampfen, nicht wesentlich unterscheiden von den Kurven der vier-atomigen Substanzen, die als feste Körper sublimieren.

Spektroskopische Beobachtungen.

Unter Verwendung des während der Dampfdruckmessungen erhaltenen spektroskopischen Materials werden im Folgenden einige Aussagen über die Absorptionsspektren der gemessenen Salze gemacht. Vier Aufnahmen sind in Fig. 7 enthalten.

§ 27. *Zwei-atomige Salze.* Die Spektren dieser Salze sind von M. Wehrli und E. Miescher eingehend beschrieben worden. Aus den während der Dampfdruckmessungen gemachten spektroskopischen Aufnahmen ist zu entnehmen, dass das Bandensystem *C* stets unterhalb eines Dampfdruckes von 1 mm erstmalig in Erscheinung tritt. Dieser Druck lässt sich durch Extrapolation aus der in § 17 gewonnen Gleichung für das InJ genau ermitteln. Er beträgt 0,52 mm. Bei den Salzen InCl und InBr ist diese Extrapolation aus den Gleichungen der Dampfdruck-Kurven nicht zulässig, da das System *C* schon unterhalb des Schmelzpunktes der Substanz auftritt, wo die Gleichung für die Dampfdruck-Kurve infolge der veränderten Verdampfungswärme nicht mehr gilt. Aus den Messungen lässt sich abschätzen, dass das System *C* des InCl und des InBr bereits unterhalb eines Dampfdruckes von 0,2 mm sichtbar wird. Die Systeme *A* und *B* erscheinen gleichzeitig und werden nicht voneinander getrennt. Sie treten bei höheren Drucken als das System C auf, und zwar steigt der Druck, bei dem die Systeme *A* und *B* erstmalig auftreten, vom Chlorid über das Bromid zum Jodid.

Tabelle 18.

Zusammenfassung der Resultate über die zwei-atomigen Spektren der Indiumhalogenide.

Erstmaliges Erscheinen des Systems C				Erstmaliges Erscheinen der Systeme A, B		
Träger	t^0	p_{mm}	Lage in Å.E.	t^0	p_{mm}	Lage in Å.E.
InCl	170°	$p < 0{,}2$	2600—3000	300°	1,2	3350—3700
InBr	200°	$p < 0{,}2$	2800—3200	340°	3,1	3550—3850
InJ	320°	$p = 0{,}52$	3100—3400	400°	4,75	3900—4200

Die Übergangswahrscheinlichkeit W_C der Systeme C ist grösser als die Übergangswahrscheinlichkeit $W_{A,B}$ der Systeme A, B. Für das InJ lässt sich das Verhältnis $W_C : W_{A,B}$ aus den genau bekannten Druckverhältnissen berechnen. Es lautet 1 : 9. Dieses bedeutend stärkere Auftreten der Systeme C gegenüber den Systemen A, B rührt daher, dass die Systeme C Singulett-Singulett Übergänge, die Systeme A, B Singulett-Triplett Übergänge bilden.

Die Übergangswahrscheinlichkeit der Systeme A, B scheint vom Chlorid über das Bromid zum Jodid abzunehmen. Diese Tatsache stimmt mit dem Verhalten der Aufspaltung des Triplett-Termes überein, die ebenfalls vom Chlorid zum Jodid abnimmt.

§ 28. *Drei-atomige Salze.* Sowohl das $InCl_2$ als auch das $InBr_2$ weisen bei einem Drucke von 0,5—1 mm bei 2300 Å.E. Kontinua auf, deren Maxima und kurzwelligen Grenzen im Schumann-Gebiet zu liegen scheinen. Mit steigendem Druck dehnen sich diese Kontinua gegen das Rot hin aus, dabei ist die langwellige Grenze des $InBr_2$-Kontinuums gegenüber derjenigen des $InCl_2$-Kontinuums um ca. 100 Å.E. weiter gegen das Sichtbare hin verschoben. Bei einem Druck von 600 mm ist diese Grenze beim $InCl_2$ bis zu 3050 Å.E., beim $InBr_2$ bis zu 4000 Å.E. vorgerückt.

§ 29. *Vier-atomige Salze.* Auch bei den vier-atomigen Substanzen $InCl_3$ und $InBr_3$ treten bei einem Drucke von 0,5—1 mm bei 2300 Å.E. Kontinua auf, deren Maxima und langwellige Grenzen im Schumanngebiet zu liegen scheinen. Diese Kontinua dehnen sich mit wachsendem Druck ebenfalls gegen das Rot hin aus und befinden sich beinahe an derselben Stelle wie die Kontinua der drei-atomigen Salze. Die langwellige Kontinuumsgrenze der drei-atomigen Verbindungen ist gegenüber derjenigen der vier-atomigen Verbindungen um ca. 50—100 Å.E. gegen das Sichtbare hin verschoben.

Wegen der grossen Ähnlichkeit der Kontinua der drei- und vier-atomigen Salze liegt die Vermutung nahe, dass diese beiden Kontinua ein und demselben Kontinuum des einen Salzes angehören, das jeweils als Verunreinigung auch in dem Spektrum des andern Salzes auftritt. Diese Möglichkeit fällt wegen der grossen Reinheit, insbesondere der vier-atomigen Salze dahin. Es kann mit Sicherheit gesagt werden, dass sowohl die Spektren der drei-atomigen als auch die der vier-atomigen Substanzen im Ultraviolett ein Kontinuum besitzen.

Zusammenfassung.

1. Zur Messung der Dampfspannungen der zwei-, drei- und vier-atomigen Indiumhalogenide wird unter Verwendung eines Spiralmanometers eine geeignete Apparatur aufgebaut, die gestattet, den Dampfdruck gesättigter Salze in dem Bereich von 1—750 mm und bis zu Temperaturen von 950° Celsius zu messen. Die Versuchsanordnung ist derart konstruiert, dass während der Druckmessungen zugleich spektroskopische Absorptionsaufnahmen der Dämpfe gemacht werden können.

2. Die experimentell ermittelten Dampfdruck-Kurven der gesättigten Dämpfe zeigen folgenden Verlauf:

Bei den zwei-atomigen Substanzen sinkt der Dampfdruck vom InCl über das InBr zum InJ, ebenso bei den drei-atomigen Salzen vom $InCl_2$ zum $InBr_2$. Die vier-atomigen Verbindungen verhalten sich gerade umgekehrt, da der Dampfdruck vom $InCl_3$ zum $InBr_3$ steigt. Der Druck wächst von den zwei-atomigen zu den mehr-atomigen Verbindungen. Dabei nimmt das $InCl_2$ insofern eine abweichende Stellung ein, als sein Dampfdruck unterhalb 15 mm kleiner ist als der InCl-Druck.

3. Aus den Sättigungskurven werden die mittleren Verdampfungswärmen der Salze berechnet, unter Beiziehung der Guldberg-Guye'schen Regel ihre absoluten kritischen Temperaturen ermittelt und es wird gefunden, dass die Ramsay-Young'sche Regel auf die untersuchten Salze angewendet werden kann.

4. Um Aufschluss über die Zusammensetzung der Dämpfe zu erhalten, werden dieselben in überhitztem Zustande untersucht. Die Messungen liefern folgende Resultate: Die zwei-, drei- und vier-atomigen Salze der Indiumhalogenide weisen Temperaturgebiete auf, in denen die überhitzten Dämpfe dem idealen Gasgesetze gehorchen. Innerhalb dieser Bereiche bestehen die Dämpfe ausschliesslich aus zwei-, drei- oder vier-atomigen Molekülen. Eine merkliche Dissoziation tritt bis zu den höchst gemessenen Temperaturen bei keinem der untersuchten Salze auf. Bei tiefen Temperaturen zeigen die überhitzten Dämpfe die bekannte Abweichung vom idealen Gasgesetze, indem der gemessene Dampfdruck gegenüber dem berechneten zu klein ist.

5. An Hand des während der Dampfdruckmessungen aufgenommenen spektroskopischen Materiales werden einige Aussagen über die Absorptionsspektren der untersuchten Salze gemacht:

Bei den zwei-atomigen Salzen ist die Übergangswahrscheinlichkeit der Systeme *C* grösser als die der Systeme *A*, *B*. Über-

dies scheint der Übergang der Systeme A, B vom Chlorid über das Bromid zum Jodid abzunehmen.

Bei den mehr-atomigen Substanzen wird festgestellt, dass sowohl die Spektren der drei-atomigen als auch die der vier-atomigen Verbindungen im Ultraviolett ein Kontinuum besitzen, das sich mit wachsendem Druck gegen längere Wellen hin ausdehnt.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Herrn Prof. Dr. M. Wehrli in der Physikalischen Anstalt der Universität Basel ausgeführt worden. Dem Vorsteher der Anstalt, Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach möchte ich für sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit und für die Anschaffung der kostspieligen Apparate meinen wärmsten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. M. Wehrli, der die Arbeit durch viele Hinweise und Ratschläge unterstützt hat, sowie Herrn P.-D. Dr. E. Miescher, bin ich zu grossem Dank verpflichtet.

Basel, Physikalische Anstalt.

Literatur-Verzeichnis.

[1]) M. Wehrli und E. Miescher: Helv. Phys. Acta **7**, 298, 1934.
[2]) Bodenstein: Zs. f. Electrochem. **14**, 544, 1908.
[3]) Klemm: Zs. f. anorg. Chem. **152**, 252, 1926.
[4]) Thiel und Koelsch: Zs. anorg. Chem. **66**, 288, 1910.
[5]) A. Thiel: Zs. anorg. Chem. **40**, 288, 1904.
[6]) H. Remy: Lehrbuch d. anorg. Chemie, 176, 1932.
[7]) Fischer und Rahlfs: Zs. anorg. Chem. **205**, 24, 1932.
[8]) W. W. Watson und A. E. Parker: Phys. Rev. **37**, 1484, 1931.
[9]) W. Nernst: Theoretische Chemie, 795, 1921.
[10]) Jorissen: Zs. anorg. Chem. **104**, 157, 1918.
[11]) A. Eucken: Grundriss der Physikalischen Chemie, 1933.
[12]) W. Nernst: Theoretische Chemie, 258, 1921.
[13]) A. Wohl: Zs. Phys. Chem. **87**, 1, 1914.

Curriculum vitae.

Ich, Charles Robert, von Basel-Stadt, wurde am 8. Februar 1908 als Sohn des Henri Robert, Kaufmann und seiner Gattin Wilhelmine, geb. Althaus, in Basel geboren, wo mein Vater heute noch lebt.

Von 1915—1927 besuchte ich folgende Basler-Schulen: Primarschule, Unteres Gymnasium, Obere Realschule. Im Oktober 1927 bestand ich das Eidgenössische Maturitätsexamen. Hierauf begann ich mich im Geschäfte meines Vaters für den kaufmännischen Beruf auszubilden, entschloss mich jedoch später zum Physikstudium.

Ich begann meine Studien im Wintersemester 1928 an der Universität Bern und führte sie vom Sommersemester 1929 an in Basel weiter. Im Winter 1931 und 1932 musste ich das Studium aus familiären Rücksichten unterbrechen.

Ich besuchte Vorlesungen und Praktika der folgenden Dozenten:

In Bern: A. Baltzer, E. Fischer, H. Greinacher.

In Basel: A. Buxtorf, H. Erlenmeyer, F. Fichter, P. Ganz, A. Hagenbach, E. Mahler, W. Matthies, E. Miescher, A. Ostrowski, R. Flatt, H. Preiswerk, M. Reinhard, H. Veillon, M. Wehrli, H. Zickendraht.

Die vorliegende Arbeit ist unter Leitung der Herren Professoren Dr. A. Hagenbach und M. Wehrli ausgeführt worden.

Meinen Lehrern, insbesondere den Herren Professoren A. Hagenbach, M. Wehrli und P.-D. E. Miescher danke ich aufrichtig für ihre Anregungen und Ratschläge, die sie mir während meines Studiums erteilt haben.